

(51)

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/10

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 27 44 544 A 1

(11)

## Offenlegungsschrift

27 44 544

(22)

Aktenzeichen:

P 27 44 544.9

(23)

Anmeldetag:

4. 10. 77

(33)

Offenlegungstag:

6. 4. 78

(21)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

4. 10. 76 V.St.v.Amerika 729091

(54)

Bezeichnung:

Wässrige Harnstoff-Urethan-Dispersionen

(71)

Anmelder:

Textron Inc., Buffalo, N.Y. (V.St.A.)

(74)

Vertreter:

Fechner, J., Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5202 Hennef

(72)

Erfinder:

Hangauer jun., David Garry, Buffalo, N.Y. (V.St.A.)

DE 27 44 544 A 1

*Dr. Joachim Fechner*  
PATENTANWALT

2744544

5202 Hennef 1  
Bröl, Hauptstraße 46  
Telefon 0 22 42 54 78

Textron Inc.

Buffalo, New York

**Wässrige Harnstoff-Urethan-Dispersionen**

**Patentansprüche**

**1. Wässrige, kolloidale Harnstoff-Urethan-Polymer-Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer im wesentlichen aus tertiärem Aminsalz des Harnstoff-Urethans aus Polyamin und Carbonsäure-Gruppen enthaltendem Urethan-Vorpolymer mit endständigem Isocyanat besteht und der Gehalt des Harnstoff-Urethans an tertiärem Aminsalz zur Schaffung einer wässrigen, kolloidalen, mit Wasser unendlich verdünnbaren Dispersion des Harnstoff-Urethans ausreicht.**

**2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Carbonsäure-Gruppen-Gehalt des Harnstoff-Urethans in der Form des tertiären Aminsalzes auf Feststoffbasis etwa 1,3 bis 6 Gew.-% beträgt.**

**3. Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre Aminsalz Trialkylaminsalz umfaßt.**

809814 / 0935

2744544

- 2 -

4. Dispersion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Trialkylaminsalz Triäthylaminsalz umfaßt.

5. Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre Aminsalz Dialkylmonoalkanaminsalz umfaßt.

6. Dispersion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Dialkylmonoalkanolaminsalz N,N-Dimethyläthanolaminsalz umfaßt.

7. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorpolymer aus Dihydroxyalkansäure enthaltendem Polyol hergestellt ist.

8. Dispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dihydroxyalkansäure  $\alpha,\omega$ -Dialkylolalkansäure, vorzugsweise 2,2-Dimethylolpropionsäure, umfaßt.

9. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das endständige Isocyanat-Gruppen tragende Vorpolymer auf Feststoffbasis eine Säurezahl von wenigstens etwa 17 aufweist.

809814/0935

- 3 -

10. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorpolymer aus Diisocyanat und Polyol besteht und das Dihydroxyalkansäure und Polyäther- oder Polyesterpolyol umfaßt.

11. Dispersion nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyäther- oder Polyesterpolyol ein Molekulargewicht von etwa 400 bis 5000 aufweist und bis zu etwa 95 Gew.-% des aus Dihydroxyalkansäure und Polyäther- oder Polyesterpolyol bestehenden Polyols ausmacht.

12. Dispersion nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol ferner ein Polyol mit einem Molekulargewicht von weniger als etwa 400 in einer Menge enthält, die zur Steigerung der Härte des Harnstoff-Urethans ausreicht.

13. Dispersion nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das niedermolekulare Polyol hydriertes Bisphenol A ist.

14. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamin 1-Amino-3-amino-methyl-3,5,5-trimethylcyclohexan umfaßt.

15. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamin Diäthylentriamin umfaßt.

16. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine ausreichende Menge eines langsamer als Wasser verdampfenden organischen Lösungsmittels für das Harnstoff-Urethan-Polymer enthält, um das Zusammenfließen der Harnstoff-Urethan-Polymer-Teilchen zu fördern.

17. Verfahren zur Herstellung einer mit Wasser verdünnbaren, wässrigen Harnstoff-Urethan-Polymer-Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß man einem Carbonsäure-Gruppen enthaltenden Urethan-Vorpolymer mit endständigen Isocyanat-Gruppen unter Bildung einer wässrigen Vorpolymer-Dispersion tertiäres Amin und Wasser zusetzt und das Urethan-Vorpolymer durch Zugabe von Polyamin zu dieser wässrigen Dispersion kettenverlängert und dabei eine kolloidale Harnstoff-Urethan-Polymer-Dispersion in wässrigem Medium bildet.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Vorpolymer zu

809814 / 0935

2744544

- 5 -

Wasser etwa 0,2:1 bis 5:1 beträgt.

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß man das Vorpolymer zur Zugabe des tertiären Amins und Wassers in einer genügenden Menge eines mit Wasser mischbaren Lösungsmittels löst, um eine geeignete Viskosität für die erleichterte Zugabe des tertiären Amins und Wassers zu erreichen.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Teil des Lösungsmittels niedrig siedet und man diesen Teil nach Bildung der Harnstoff-Urethan-Polymer-Dispersion aus der Dispersion entfernt.

21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Aceton umfaßt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Methyläthylketon umfaßt.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyolbestandteil des Vorpolymers  $\alpha,\omega$ -Dialkylolalkansäure, vorzugsweise 2,2-Dimethylolpropionsäure, umfaßt.

809814 / 0935

2744544

- 6 -

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre Amin Trialkylamin, vorzugsweise Triäthylamin, umfaßt.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre Amin Dialkylmono-alkanolamin, vorzugsweise N,N-Dimethyläthanolamin, umfaßt.

26. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyolbestandteil ferner Polyäther- oder Polyesterpolyol mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis 5000 umfaßt.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyolbestandteil ferner ein Polyol mit einem Molekulargewicht unter etwa 400 in ausreichender Menge enthält, um die Härte des Harnstoff-Urethans bei seiner Verwendung zu erhöhen.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamin 1-Amino-3-amino-methyl-3,5,5-trimethylcyclohexan oder Diäthylentriamin umfaßt.

809814 / 0935

2744544

- 7 -

Die Erfindung betrifft neue, beständige, wässrige, kolloidale Dispersionen von Harnstoff-Urethan-Polymeren und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Harnstoff-Urethan-Polymere können gebildet werden durch Polyamin-Verlängerung von Urethan-Vorpolymeren mit endständigem Isocyanat, die mit tertiärem Amin neutralisierte Carbonsäuregruppen enthalten. Die erfindungsgemäßen Harnstoff-Urethan-Dispersionen sind mit Wasser unendlich verdünnbar; sie eignen sich beispielsweise zur Verwendung in Beschichtungsgemischen und bilden wasserbeständige Beschichtungen. Die Feststoffe der Dispersionen haben im wesentlichen kolloidale Größenordnung, und das Aussehen der Dispersionen kann ziemlich klar oder nur schwach getrübt sein.

Harnstoff-Urethane haben wegen ihrer vorteilhaften Eigenschaften, etwa ihrer guten chemischen Beständigkeit, Abriebfestigkeit, Zähigkeit, Elastizität, Haltbarkeit und ihrer Fähigkeit, schnell auszuhärten, weite Verbreitung gefunden als Beschichtungen von Geweben, Kunststoffen, Holz, Metall oder dergl. Gewöhnlich wurden Harnstoff-Urethan-Beschichtungen als Lösungen in beispielsweise polaren oder aromatischen Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln aufgebracht. Bestimmte Arten von Harnstoff-Urethanen können mit aliphatischen Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln verträglich sein. Wenn die Beschichtung getrocknet oder gehärtet

809814 / 0935

2744544

- 8 -

wird, verdampfen diese Lösungsmittel in die Atmosphäre, wodurch ein wirtschaftlicher Verlust eintritt und wobei die dampfförmigen Lösungsmittel die Atmosphäre verunreinigen, was besonders wichtig ist.

Wässrige Harnstoff-Urethan-Beschichtungsmassen sind daher wegen ihrer geringen Kosten und der Verfügbarkeit des Wassers besonders erwünscht. Außerdem sind wässrige Beschichtungsmassen insofern vorteilhaft, als die Wasserverdampfung in die Atmosphäre die Umgebung - wenn überhaupt - nur wenig beeinträchtigt, während die üblicherweise eingesetzten organischen Lösungsmittel giftig, riechend oder photochemisch empfindlich und demzufolge infolge photochemischer Oxidation bei Tageslicht in der Atmosphäre Smog-Bildner sein können. Außerdem kann das leicht verfügbare Wasser zur Verdünnung von Beschichtungsmassen auf Wasserbasis und zur Reinigung benutzt werden. Harnstoff-Urethane sind jedoch im allgemeinen nicht mit Wasser verträglich, wenn nicht bei ihrer Synthese spezielle Bestandteile und/oder besondere Herstellungsstufen Anwendung finden.

Eine Lösung zur Schaffung von in Wasser dispergierbaren, Polyurethan enthaltenden Gemischen war die der Verwendung von Emulgatoren. Dieser Weg hat im allgemeinen den Nachteil, daß die Dispersionen verhältnismäßig unbeständig

809814 / 0935

2744544

- 9 -

und die entstandenen Filme wasserempfindlich sind.

Die US-PS 3 412 054 (Milligan et al) beschreibt mit Wasser verdünnbare Polyurethane mit in das Urethanpolymer eingefügte Carbonsäuregruppen, die mit Ammoniak oder Aminen unter Bildung hydrophiler Carbonsäuresalz-Gruppen an dem Polymer umgesetzt sind. Diese Ionen enthaltenden polymeren Stoffe oder Ionomere sind nicht unendlich verdünnungsfähig. Die Patentschrift offenbart die Verwendung eines organischen Begleitlösungsmittels, um eine Verdünnung bis zu etwa 5 % Harzfeststoffe zu erreichen, ohne daß sich das Harz in beachtlichem Maße von der Dispersion trennt.

Erfindungsgemäß werden beständige wässrige Dispersionen von Harnstoff-Urethan-Polymeren geschaffen, die mit Wasser unendlich verdünnungsfähig sind und deren Feststoffe im wesentlichen eine Größe im kolloidalen Bereich haben. Die kolloidalen Dispersionen sind verglichen mit Urethanemulsionen oder -latices verhältnismäßig klar. Das Aussehen der kolloidalen Dispersionen kann von schwach trübe bis verhältnismäßig klar reichen und sich dem Aussehen einer Lösung nähern und dieses sogar erreichen. Die rheologischen Eigenschaften der kolloidalen Dispersionen ähneln im allgemeinen denen einer echten Lösung. Obgleich die erfindungsge-mäßen Harnstoff-Urethan-Polymer-Dispersionen mit Wasser un-

809814 / 0935

endlich verdünnungsfähig sind, sind sie zur Bildung gehärteter Filme mit guter Beständigkeit gegenüber Wasser befähigt. Die Harnstoff-Urethan-Polymere können vollständig polymerisiert sein, so daß bei ihrer Härtung keine weiteren Reaktionen einzutreten brauchen. Die Filme können bei Zimmertemperatur aushärten und demzufolge als wenig Energie verbrauchende Stoffe bezeichnet werden. Sie sind verhältnismäßig nicht verunreinigend, da in dem Gemisch - wenn überhaupt - wenig flüchtiger organischer Stoff anwesend ist. Die erfindungsgemäßen Harnstoff-Urethan-Gemische haben einen relativ neutralen pH-Wert, so daß eine große Auswahl von Pigmenten eingesetzt werden kann, ohne daß bei der Dispersion Verträglichkeitsprobleme entstehen. Die Polymere brauchen keinen hohen pH-Bedingungen ausgesetzt zu werden, die die Hydrolyse der Polymerkette begünstigen.

Die erfindungsgemäßen Harnstoff-Urethan-Polymere erhält man durch Umsetzung einer wässrigen Dispersion eines mit einem tertiären Amin neutralisierten, endständige Isocyanat-Gruppen aufweisenden Urethan-Vorpolymers mit einem Polyamin. Das Urethan-Vorpolymer mit endständigem Isocyanat wird durch Umsetzung von Diisocyanat mit Polyol gebildet, wovon wenigstens ein Teil wenigstens eine gegenüber Isocyanaten verhältnismäßig reaktionsträge Carbonsäure-Gruppe aufweist. Ein Teil oder die Gesamtheit der Carbonsäure-Gruppen des Harnstoff-Urethans ist mit tertiärem Amin neutralisiert,

809814 / 0935

2744544

- 11 -

wodurch ein Polymer gebildet wird, das in wässriger Dispersion einen relativ neutralen pH-Wert zeigt, z.B. einen pH-Wert von weniger als etwa 11, vorzugsweise weniger als etwa 9,5. Die Harnstoff-Urethan-Polymeren haben eine mittlere Teilchengröße im kolloidalen Größenbereich, z.B. weniger als etwa 0,1 Mikron.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Urethan-Vorpolymere mit endständigem Isocyanat können durch Umsetzung von Diisocyanaten mit Urethan bildenden Polyolen erhalten werden. Wenigstens ein Teil des Polyol-Bestandteils weist je Molekül wenigstens eine gegenüber Isocyanaten verhältnismäßig reaktionsträge Carbonsäure-Gruppe ( $-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{-OH}$ ) oder Carboxylation-Gruppe ( $\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{-}\overset{\ominus}{\text{O}}$ ) auf. Die Carbonsäure-Gruppe wie auch die Carboxylation-Gruppe werden in dieser Anmeldung als Carboxyl-Gruppe bezeichnet. So reagieren die Isocyanat-Gruppen des Diisocyanats vorzugsweise mit den Hydroxyl-Gruppen des Polyol-Moleküls unter Bildung einer Polymerstruktur mit anhängenden Carboxyl-Gruppen, die mit tertiären Aminen für die Bildung des quarternären Salzes zur Verfügung stehen. Das Carboxyl-Gruppen enthaltende Polyol wird mit einer Menge tertiärer Amine umgesetzt, welche die Dispergierbarkeit in Wasser der erfindungsgemäß gebildeten, mit tertiärem Amin neutralisierten Harnstoff-Urethan-Polymeren fördert. Die dadurch geschaffene Zunahme der Dispergierbarkeit in Wasser

809814 / 0935

reicht bei dem mit tertiärem Amin neutralisierten Polymer für eine unendliche Verdünnbarkeit mit Wasser aus, und die Menge ist so angepasst, daß das mit terriärem Amin neutralisierte Harnstoff-Urethan in Form einer beständigen kolloidalen Dispersion vorliegt. So beträgt die durch die Carboxylgruppen-Neutralisation in Salzform verfügbare Menge an ionisierter Carboxylgruppe (-C-O<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>) im allgemeinen wenigstens etwa 1,3, z.B. etwa 1,3 bis 6 Gew.-% des neutralisierten Harnstoff-Urethan-Polymers, bezogen auf lösungsmittelfreie, wasserfreie Substanz, d.h. bezogen auf Trockenbasis; vorzugsweise beträgt diese Menge wenigstens etwa 1,6 Gew.-% oder etwa 1,6 bis 6 Gew.-%. Die umgesetzte Menge des Carboxyl-Gruppen enthaltenden Polyols kann unneutralisierten Vorpolymer-Feststoff mit einer Säurezahl von wenigstens etwa 17, vorzugsweise etwa 20 bis 60, bezogen auf Feststoffbasis vorsehen. Die Vorpolymere sind bei Zimmertemperatur, z.B. bei etwa 15 bis 45 °C, meistens im wesentlichen flüssig, sei es als Polymer an sich oder gelöst in einem Lösungsmittel. Die Vorpolymere sind im allgemeinen bei Zimmertemperaturen in dem Sinne beständig, daß sie in einem bedeutenden Zeitraum, beispielsweise in wenigstens 2 Wochen, nicht zu einem unlöslichen Gel härten, wenn sie nicht mit Wasser, Polyol, Polyamin oder einem anderen aktiven Wasserstoff enthaltenden Material in Berührung gebracht werden. Die Vorpolymere enthalten eine geringere Menge freier

2744544

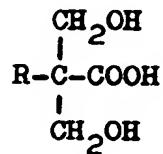
- 13 -

Isocyanat-Gruppen, im allgemeinen wenigstens etwa 0,5 bis zu beispielsweise etwa 15 Gew.-% oder etwas mehr, bezogen auf lösungsmittelfreie Substanz. Beispielsweise kann der Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen wenigstens etwa 1, vorzugsweise etwa 1 bis 5 Gew.-% betragen, bezogen auf festes Urethan-Vorpolymer.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Carboxyl-Gruppen enthaltenden Polyole sind mit Vorteil Dihydroxy-Verbindungen, vorzugsweise Dihydroxy enthaltende Alkansäuren. Das Carboxylgruppen enthaltende Polyol kann ohne bemerkenswerte Reaktion zwischen den Carboxylgruppen und dem Diisocyanat-Bestandteil umgesetzt werden. Verwendbare Polyole sind solche mit relativ reaktionsträgen freien Carbonsäure-Gruppen, beispielsweise die Alkansäuren mit einem oder zwei Substituenten an dem  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatom. Der Substituent kann beispielsweise eine Hydroxyl- oder eine Alkyl-Gruppe sein, beispielsweise eine Alkylol-Gruppe. Das Polyol hat wenigstens eine Carboxyl-Gruppe, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxyl-Gruppen je Molekül. Die zweckmäßigste erfindungsgemäß eingesetzten Polyole haben häufig zwei bis etwa 20 oder mehr, vorzugsweise 2 bis etwa 10 Kohlenstoffatome, wie Weinsäure, die  $\alpha,\omega$ -Dialkylolalkansäuren, beispielsweise mit Alkylolgruppen mit 1 bis etwa 3 Kohlenstoffatomen und dergl. Eine bevorzugte Gruppe der Dihydroxy-

809814 / 0935

alkansäuren sind die  $\alpha,\alpha$ -Dimethylolalkansäuren, die durch die Strukturformel

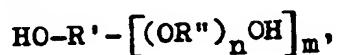


dargestellt werden, worin R Wasserstoff oder Alkyl, z.B. niederes Alkyl mit etwa 1 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen bedeutet. Die erfindungsgemäß einsetzbaren  $\alpha,\alpha$ -Dimethylolalkansäuren sind unter anderen 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-Dimethylolpentansäure und dergl. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Das Carboxylgruppen enthaltende Polyol kann häufig wenigstens etwa 3 bis etwa 90 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise etwa 5 bis 50 Gew.-% des gesamten Polyolbestandteils in dem Vorpolymer ausmachen.

Neben dem Carboxyl-Gruppen enthaltenden Polyol können bei der Vorpolymerherstellung zusätzliche Polyole eingesetzt werden, die ein Molekulargewicht von wenigstens etwa 400 aufweisen. Das mittlere Molekulargewicht dieser zusätzlichen Polyole übersteigt im allgemeinen nicht etwa 5000 und liegt vorzugsweise bei etwa 400 bis 4000. Diese zusätzlichen Polyole können bis zu etwa 95 Gew.-% des gesamten Polyols, bestehend aus Carboxyl-Gruppen enthaltenden

- 15 -

Polyol und zusätzlichem Polyol, ausmachen. Besonders erwünschte aliphatische Polyole sind die der Formel



in der R' ein vorzugsweise gesättigter Kohlenwasserstoffrest und R'' ein Alkylenrest mit 2 bis 4, vorzugsweise 3 bis 4 Kohlenstoffatomen ist. R' hat vorzugsweise 2 bis 12, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatome. Die Zahl n bedeutet je nach dem gewünschten Molekulargewicht eine Zahl bis zu etwa 50; die Zahl m beträgt wenigstens 1 bis 2 oder mehr und ist vorzugsweise 1, d.h. das Polyol ist ein Diol. Verwendbare höhermolekulare Polyole sind u.a. Polyätherpolyole mit einem Molekulargewicht bis zu etwa 5000 oder mehr, wie z.B. Polyoxyäthylenpolyole, Polyoxypropylenpolyole und Polyoxybutylenpolyole. Die letzteren Substanzen umfassen die geradkettigen Polyoxybutylenglykole, die oft als Tetramethylenätherglykole bezeichnet werden, wie auch die verzweigtkettigen Polyoxybutylenglykole, die beispielsweise aus 1,2- und 2,3-Butylenoxid hergestellt werden. Vorzugsweise enthalten die Polyäther keine übermäßigen Mengen an Äthergruppen, da das resultierende Polymer dazu neigen würde, in Wasser aufzuquellen.

Andere geeignete verwendbare Polyole sind u.a. Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht von bis zu etwa 5000 oder mehr, beispielsweise etwa 400 bis 4000 oder

5000, die sich beispielsweise von einem Polyol und einer Dicarbonsäure oder Hydroxycarbonsäure oder Lacton ableiten. Die Dicarbonsäure oder Hydroxycarbonsäure kann oft 3 bis etwa 30, vorzugsweise 4 bis etwa 12 Kohlenstoffatome aufweisen und aliphatisch, alicyclisch, aromatisch sein oder eine gemischte Struktur aus diesen Typen aufweisen. Die Dicarbonsäure, Hydroxycarbonsäure oder das Lacton kann mit Gruppen substituiert sein, welche die Herstellung der gewünschten Harnstoff-Urethan-Produkte nicht nachteilig beeinflussen. Beispielhafte Dicarbonsäuren und Anhydride, die bei dieser Erfindung verwendet werden können, sind o-Phthalsäure, o-Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Adipinsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Sebacinsäure, Dimere olefinisch ungesättigter Monocarbonsäuren, wie Linolsäure-Dimere und dergl., und deren Mischungen. Bei der Bildung von Polyesterpolyolen können auch kleinere Mengen Carbonsäuren mit 3 oder mehr Carboxyl-Gruppen anwesend sein. Die Hydroxycarbonsäuren, die als Reaktionsteilnehmer bei der Herstellung eines Polyesterpolyols mit endständigem Hydroxyl verwendet werden können, sind u.a. beispielsweise Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure, Hydroxystearinsäure und dergl. Brauchbare Lactone sind u.a. Caprolacton, Butyrolacton und dergl.. Polyole, die bei der Herstellung der Polyesterpolyole ver-

- 17 -

wendet werden können, sind meistens niedermolekulare Polyole, z.B. Diole mit z.B. bis etwa 20 Kohlenstoffatomen. Beispiele für zur Herstellung der Polyesterpolyole geeignete Polyole sind 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Äthylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexan-dimethanol und dergl..

Der zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Vorpolymere benutzte Polyolbestandteil kann niedermolekulares Polyol enthalten, um die Härte der Harnstoff-Urethan-Filme zu erhöhen. Das niedermolekulare Polyol hat meistens ein Molekulargewicht bis zu beispielsweise etwa 400, z.B. etwa 60 bis 400, und kann aliphatische, alicyclische oder aromatische Gruppen enthalten. Wenn niedermolekulares Polyol eingesetzt wird, macht dieses meistens wenigstens etwa 1, vorzugsweise etwa 2 bis 30 Gew.-% des gesamten Polyol-bestandteils aus. Vorteilhaft sind u.a. die niedermolekularen Polyole mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen je Molekül, z. B. Äthylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butylenglykol, Trimethylolpropan, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan), hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan) und dergl. sowie deren Mischungen.

Die im wesentlichen Kohlenwasserstoff-Diisocyanate, die bei der Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Vorpolymere verwendet werden, sind vorzugsweise aliphatische und alicyclische Diisocyanate. Wenngleich aromatische Diisocyanate als Diisocyanatbestandteil eingesetzt werden können, werden sie jedoch in den Anwendungsfällen weniger bevorzugt, bei denen die Vergilbung infolge Einwirkung von ultraviolettem Licht unerwünscht ist oder wo die Hydrolysebeständigkeit wichtig ist. Die Diisocyanate können nicht störende Gruppen enthalten, z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffreste, wie niedere Alkyl-Gruppen oder andere Gruppen mit Wasserstoffatomen, die nach der Zerewitinoff-Bestimmung, J. Am. Chem. Soc. 49(1927) 3181, im wesentlichen reaktionsträge sind. Das Diisocyanat hat meistens wenigstens 6 und gewöhnlich nicht mehr als 40 Kohlenstoffatome. Diisocyanate mit etwa 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffgruppe werden bevorzugt. Geeignete Diisocyanate sind 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, 1,4-Cyclohexandiisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-3,4'-diisocyanat, Xyoldiisocyanat, 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, Hexamethylendiisocyanat, Methylcyclohexyldiisocyanat, 2,4,4-Trimethylhexylmethylendiisocyanat und dergl.. Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten aliphatischen und alicyclischen Diisocyanate

2744544

- 19 -

zeigen im allgemeinen eine gute Beständigkeit gegenüber den Abbauwirkungen des ultravioletten Lichtes. Der zur Bildung der Vorpolymere benutzte Polyisocyanatbestandteil kann einen Anteil Polyisocyanate mit mehr als 2 Isocyanat-Gruppen je Molekül enthalten, vorausgesetzt, daß die Urethan-Vorpolymere nicht in unzulässigem Maße beeinträchtigt werden.

Die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Polyurethan-Vorpolymer-Reaktionsprodukte können durch gleichzeitige Umsetzung eines Diisocyanatüberschusses mit Polyol hergestellt werden. Alternativ kann das Diisocyanat mit einem Teil oder der Gesamtheit eines oder mehrerer der Polyole umgesetzt werden, worauf sich die Reaktion mit dem restlichen Teil dieser Stoffe anschließt. Eine stufenweise Mischung des Diisocyanats mit den Polyolen dient der Verbesserung der Temperaturkontrolle und/oder erzeugt ein Blockmischpolymerisat anstelle eines ungeordneten Mischpolymerisats. Die Reaktionstemperatur zur Herstellung der verschiedenen Urethan-Vorpolymere beträgt oft bis zu etwa 150 °C, wobei eine Temperatur in dem Bereich von etwa 50 bis 130 °C bevorzugt wird. Vorzugsweise wird die Umsetzung fortgesetzt, bis eine geringe - wenn überhaupt - nicht umgesetzte Hydroxylfunktion übrig geblieben ist. Vorzugsweise beträgt der Gehalt des Vorpolymers an freiem Isocyanat

809814 / 0935

etwa 1 bis 5 % des Vorpolymer-Feststoffs. Die Umsetzung kann in Gegenwart eines Katalysators, wie z.B. Organo-Zinn-Verbindungen, tertiären Aminen und dergl., durchgeführt werden; jedoch ist dies im allgemeinen nicht nötig, und vorzugsweise erfolgt die Reaktion meistens ohne Katalysator. Wie oben angegeben, können die Art und Menge des zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gemische eingesetzten Polyols und der Mischpolyole variiert werden, um den Polymeren gewünschte Eigenschaften zu verleihen.

Die Urethan-Vorpolymere können in Gegenwart eines Lösungsmittels hergestellt werden, das sich bei der Reaktion im wesentlichen reaktionsträge verhält. Die Lösungsmittel sind im allgemeinen organisch und enthalten im wesentlichen Kohlenstoff und Wasserstoff und ggf. andere Elemente, wie Sauerstoff oder Stickstoff. Wenngleich die Verwendung eines Lösungsmittels bei der Bildung des Urethan-Vorpolymers nicht notwendig ist, kann dies erwünscht sein, um die Reaktionsteilnehmer im flüssigen Zustand zu halten sowie eine bessere Temperaturkontrolle während der Reaktion dadurch zu ermöglichen, daß das Lösungsmittel als Wärmesenke und gewünschtenfalls als Rückflußmedium dient. Das verwendete Lösungsmittel sollte keinen aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff enthalten. Verwendbare Lösungsmittel sind u.a. Dimethylformamid, Ester, Äther, Ketoester, Ketone, z.B.

Methyläthylketon und Aceton, Glykolätherester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoffpyrrolidone, z.B. N-Methylpyrrolidone, hydrierte Furane, aromatische Kohlenwasserstoffe und dergl. sowie deren Gemische. Die Menge des Lösungsmittels, wenn dieses eingesetzt wird, kann in weiten Grenzen variieren. Die Lösungsmittelmenge sollte zur Bildung einer genügend niedrigviskosen Vorpolymer-Lösung ausreichen, damit die Bildung der erfindungsgemäßen Harnstoff-Urethan-Dispersion begünstigt wird. Meistens können etwa 0,01 bis 10 Gew.-Tle. Lösungsmittel, vorzugsweise 0,02 bis 2 Gew.-Teile Lösungsmittel je Gew.-Teil der Summe aus in dem Vorpolymer enthaltenen Diisocyanat und Polyol eingesetzt werden. Die Anwesenheit eines Lösungsmittels für das Harnstoff-Urethan ist jedoch nicht nötig, um eine beständige, unendlich verdünnbare, wässrige Dispersion zu bilden. Wenn bei der Herstellung des Urethan-Vorpolymers und/oder des Harnstoff-Urethan-Polymers ein Lösungsmittel eingesetzt wird, ist es häufig erwünscht, wenigstens einen Teil des Lösungsmittels aus der wässrigen Polymer-Dispersion zu entfernen. Das aus der Dispersion zu entfernende Lösungsmittel hat mit Vorteil einen niederen Siedepunkt als Wasser, so daß es beispielsweise durch Destillation aus der Dispersion entfernt werden kann. Das tiefsiedende Lösungsmittel wird gewünschtenfalls unter Bedingungen entfernt, die für das

Harnstoff-Urethan-Polymer nicht schädlich sind, wie z.B. durch Vakuumdestillation oder Dünnschichtverdampfung. Es kann ein Lösungsmittel mit höherem Siedepunkt als Wasser, wie z.B. Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und dergl., das ein Lösungsmittel für das Harnstoff-Urethan-Polymer ist, eingesetzt werden; das höhersiedende Lösungsmittel verbleibt im allgemeinen in der wässrigen Harnstoff-Urethan-Polymer-Dispersion, um das Zusammenfließen der Harnstoff-Urethan-Polymer-Teilchen während der Filmbildung zu begünstigen.

Das Vorpolymer mit endständigem Isocyanat enthält Carboxyl-Gruppen. Bei den erfindungsgemäßen Harnstoff-Urethanen wird wenigstens ein Teil dieser Gruppen mit Aminen wenigstens einer salzbildenden tertiären Amingruppe umgesetzt, z.B. mit aliphatischen tertiären Amingruppen, vorzugsweise einem Trialkylamin mit 3 bis etwa 12 C-Atomen, wie Trimethylamin, Triäthylamin, Methyldiäthylamin, N,N-Dimethyläthanolamin, Tripropylamin und dergl.. Die Alkylgruppen des Amins können substituiert sein, z.B. mit Hydroxy-Gruppen, wie bei den Dialkylmonoalkanol-, Alkyldialkanol- und Trialkanolaminen. Triäthylamin und N,N-Dimethyläthanolamin sind die bevorzugten Amine. Gewünschtenfalls ist das verwendete tertiäre Amin relativ flüchtig. Die tertiären Amine setzen sich unter Bildung quaternärer

2744544

- 23 -

Aminsalze der Carbonsäure-Gruppen des Polymers um; diese Salze sind im allgemeinen hydrophiler als die freien Säuregruppen. Die quaternären Aminsalze der Carbonsäuren des Urethan-Vorpoymers und der daraus hergestellten Harnstoff-Urethane können sich vorzugsweise bei der Bildung der Beschichtungen aus den erfindungsgemäßen Harnstoff-Urethanen zersetzen, wobei das tertiäre Amin verflüchtigt und aus der Beschichtung entfernt wird. Daher sind die entstandenen Harnstoff-Urethan-Beschichtungen weniger wasserempfindlich als die entsprechenden Substanzen mit den quaternären Aminsatz-Gruppen.

Die tertiären Aminsalze der Carbonsäuren liegen in solchen Mengen vor, daß die wässrige neutralisierte Harnstoff-Urethan-Polymer-Dispersion mit Wasser unendlich verdünnbar ist und eine kolloidale Dispersion darstellt. Das salzbildende tertiäre Amin ist daher im allgemeinen in einem Molverhältnis zu den Carboxylgruppen des Vorpolymers von etwa 0,3:1 bis 1,3:1, vorzugsweise etwa 0,5:1 bis 1:1 vorhanden. Das neutralisierte Salz des Polymers kann andere Salzgruppen als die tertiären Aminsatz-Gruppen aufweisen, z.B. eine kleinere Menge, bezogen auf Mole Salz, Alkalimetallsalz, wie z.B. die Lithium-, Natrium- und/oder Kaliumsalze. Harnstoff-Urethan-Filme mit übermäßig großen

809814 / 0935

Mengen an Alkalimetallsalzen sind im allgemeinen weniger wasserbeständig als Filme, die aus Harnstoff-Urethan-Dispersionen der in größerem Maße mit tertiärem Amin neutralisierten Polymere gebildet wurden. Wenn daher das Harnstoff-Urethan Alkalimetallsalz-Gruppen enthält, sollten diese nicht in Mengen vorliegen, die die Eigenschaften des fertigen Films übermäßig beeinträchtigen.

Das tertiäre Amin kann beispielsweise mit dem die freien Carbonsäure-Gruppen tragenden Urethan-Vorpolymer umgesetzt werden. Vorzugsweise wird das tertiäre Amin dem Vorpolymer in Gegenwart einer ausreichenden Wassermenge zugesetzt, so daß sich eine Dispersion des neutralisierten Vorpolymers in Wasser bildet. Das Wasser kann zweckmäßigerweise im Gemisch mit dem tertiären Amin zugesetzt werden. Alternativ kann das tertiäre Amin vor der Wasserzugabe zugesetzt werden. Häufig liegt das Wasser in einem Gewichtsverhältnis zu den Urethan-Vorpolymer-Feststoffen, bezogen auf das Gesamtgewicht, von etwa 0,2:1 bis 5:1, vorzugsweise etwa 0,5:1 bis 3:1, vor. Bei der Zugabe des tertiären Amins und Wassers kann auch ein Lösungsmittel für das Vorpolymer zugegen sein, um so eine Viskosität einzustellen, die den Zusatz des tertiären Amins und Wassers erleichtert. Vorteilhafterweise ist das Lösungsmittel mit Wasser mischbar und wenigstens ein Teil des Lösungsmittels niedrigsiedend,

d.h. es hat einen tieferen Siedepunkt als Wasser. Oft wird das Lösungsmittel in einem Gewichtsverhältnis zu dem Urethan-Polymer von wenigstens etwa 1:5 eingesetzt, und aus wirtschaftlichen Gründen ist das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zu Urethanolpolymer im allgemeinen kleiner als etwa 5:1.

Die Umsetzung zwischen dem tertiären Amin und den Carbonsäure-Gruppen des Urethan-Vorpolymers kann bei Umgebungstemperatur erfolgen, jedoch können auch tiefere oder höhere Temperaturen, beispielsweise etwa 15 bis 50 °C mit Erfolg angewandt werden. Das Vorpolymergemisch wird zweckmäßigigerweise gerührt, und die Zugabe des tertiären Amins und Wassers erfolgt beispielsweise in Abständen oder kontinuierlich über einen Zeitraum von etwa 0,5 bis 30 Minuten. Wenn das Wasser oder ein Teil des Wassers der Dispersion nach dem tertiären Amin oder dem Gemisch aus tertiärem Amin und Wasser zugegeben wird, wird das Vorpolymergemisch vorzugsweise bei dieser Wasserzugabe gerührt, um die Bildung der Dispersion des Vorpolymers in dem wässrigen Gemisch zu fördern. Die Berührung des endständiges Cyanat aufweisenden Vorpolymers mit Wasser sollte vor der Kettenverlängerung mit Polyamin nicht übermäßig sein, da Wasser mit freien Isocyanat-Gruppen reagiert. Beispielsweise kann man die Diamin zugabe mehr oder weniger unverzüglich einleiten, so

innerhalb 15 Minuten oder weniger nach der Wasserzugabe, um eine unzulässige Umsetzung des Vorpolymers mit Wasser zu vermeiden.

Die Kettenverlängerung des Urethan-Vorpolymers erfolgt häufig in einem wässrigen Medium, so daß sich unmittelbar die Dispersion des Harnstoff-Urethan-Polymers in Wasser bildet. Die zur Bildung des erfundungsgemäßen Harnstoff-Urethan-Produktes verwendeten Polyamine können aus einer Vielzahl geeigneter Polyamine ausgewählt werden. Meistens ist das Polyamin im wesentlichen ein Kohlenwasserstoffpolyamin mit wenigstens 2 Amin-Gruppen, die reaktionsfähigen Wasserstoff nach Zerewitinoff aufweisen, z.B. primäre und sekundäre Amin-Gruppen und mit 1 bis 40 oder mehr Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise hat das Polyamin wenigstens 2 primäre Amingruppen. Das Polyamin kann andere Substituenten enthalten, die keine Wasserstoffatome tragen, die mit Isocyanat-Gruppen so reaktionsfähig sind wie die primären oder sekundären Amin-Gruppen. Das Polyamin kann beispielsweise eine aromatische, aliphatische oder alicyclische Struktur haben. Brauchbare Polyamine sind u.a. Äthylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin, Trimethylhexamethylendiamin, Menthandiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Diäthylentriamin, usw..

- 27 -

Bevorzugte Polyamine sind die Alkyl- oder Cycloalkyldiamine, z.B. 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, Diäthylentriamin und dergl.. Das Urethan-Vorpolymer kann mit einem oder mehreren dieser Amine zu dem Harnstoff-Urethan-Produkt umgesetzt werden.

Die Menge an Urethan-Vorpolymer und Polyamin und die Reaktionsbedingungen werden im allgemeinen so gewählt, daß im wesentlichen das gesamte Isocyanat des Vorpolymers, bezogen auf das Gewicht, mit den primären oder sekundären Amingruppen umgesetzt wird. Ein kleiner Anteil des Isocyanatgehaltes kann jedoch mit dem Wasser reagieren. Es wird daher eine etwa stöchiometrische Aminmenge oder etwas weniger eingesetzt. Vorzugsweise soll das Polyamin in Gegenwart des Urethan-Vorpolymers nicht in einem übermäßig großen Überschuß vorliegen, da sich dann ein weniger erwünschtes niedermolekulares Harnstoff-Urethan-Polymer bilden kann.

Die Kettenverlängerung kann bei erhöhten, erniedrigten oder Umgebungstemperaturen erfolgen. Zweckmäßige Temperaturen liegen in dem Bereich von etwa 5 bis 95 °C oder mehr, vorzugsweise in dem Bereich von etwa 10 bis etwa 45 °C. Es können erhöhte oder erniedrigte Drucke Anwendung finden; normalerweise wird die Kettenverlängerungsreaktion

jedoch etwa bei Umgebungsdruck durchgeführt. Im allgemeinen setzt man die Reaktion solange fort, bis eine gute Ausbeute an dem gewünschten Harnstoff-Urethan-Polymer vorliegt. Vorzugsweise setzen sich die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Polyamine schnell mit dem Urethan-Vorpolymer um, so daß eine unzulässige Reaktion des Wassers mit den Isocyanat-Gruppen vermieden wird.

Vorzugsweise wird das Polyamin dem das Urethan-Vorpolymer enthaltenden Reaktionsmedium allmählich zugesetzt, um lokale hohe Konzentrationen des zugesetzten Reaktionsteilnehmers zu vermeiden, die zur Bildung von Harnstoff-Urethanen mit einem übermäßig breiten Molekulargewichtsbereich führen können. Beim Arbeiten mit hohen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer in dem Reaktionsmedium soll die Verbindung des Polyamins mit dem Vorpolymer vorzugsweise weniger schnell erfolgen als wenn die Reaktionsteilnehmer weniger konzentriert sind. Wenn beispielsweise die Reaktanten in dem Reaktionsmedium in einer relativ geringen Konzentration vorliegen und das Medium gut gerührt wird, können sich Polyamin und Vorpolymer schnell verbinden. Häufig erstreckt sich die Zugabe des Polyamins über einen Zeitraum von etwa 0,5 bis 30 Minuten. Die Zugabegeschwindigkeit des Polyamins hängt teilweise von dem Ausmaß der

2744544

- 29 -

Rührung des Reaktionsmediums und der Geschwindigkeit ab, mit der das Polyamin in dem Reaktionsmedium verteilt wird. Das Polyamin kann im wesentlichen unverdünnt oder im Gemisch mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser zugegeben werden. Vorzugsweise liegt das Polyamin in einer im wesentlichen wässrigen Lösung vor. Man kann mit einem zweckmäßigen Gewichtsverhältnis von Wasser oder anderem Lösungsmittel zu Polyamin arbeiten; oft beträgt das Gewichtsverhältnis von Wasser oder anderem Lösungsmittel zu Polyamin etwa 1:1 bis 5:1.

Das Harnstoff-Urethan-Polymer kann eine geringe Vernetzung aufweisen und doch unter normalen Härtungsbedingungen einen ununterbrochenen Film bilden. Eine zu starke Vernetzung ist jedoch unerwünscht, da die Polymerteilchen unter normalen Härtungsbedingungen für die Bildung eines ununterbrochenen Films zu steif sind. Die Vernetzung des Harnstoff-Urethan-Polymers kann durch Einsatz wenigstens eines trifunktionellen Vorpolymers und/oder wenigstens eines trifunktionellen Polyamins erreicht werden. Die trifunktionellen oder höherfunktionellen Vorpolymere können durch Verwendung eines trifunktionellen oder entsprechend höheren Polyols und/oder Polyisocyanats bei der Bildung des Urethan-Vorpolymers aus Polyol und Diisocyanat hergestellt werden. Die vernetzenden Polyole sind meistens

809814 / 0935

aliphatisch und haben etwa 3 bis 12, vorzugsweise etwa 3 bis 6 Kohlenstoffatome je Molekül, wenngleich ihre Polyäther- oder Polyesterpolyolderivate wesentlich höhere Molekulargewichte haben können. Im allgemeinen wird es jedoch bevorzugt, daß der gesamte trifunktionelle oder höherfunktionelle Bestandteil wenigstens zu einem größeren Ausmaß durch das Polyamin geliefert wird, da zu stark vernetzte Urethan-Vorpolymeren hochviskos sind und zur Schaffung einer Lösung von für die Weiterverarbeitung erwünschter Viskosität übermäßige Lösungsmittelmengen erfordern oder ein für die Weiterverarbeitung ungeeignetes, nicht formbares Gel bilden. Ein bevorzugtes trifunktionelles Polyamin ist Diäthylentriamin.

Das erfindungsgemäß gebildete Harnstoff-Urethan-Polymer liegt im allgemeinen in dem unteren Größenbereich für kolloide Teilchen und hat beispielsweise eine mittlere Teilchengröße von bis zu etwa 0,1 Mikron, vorzugsweise bis zu etwa 0,05 Mikron, beispielsweise etwa 0,001 bis 0,05 Mikron. Kolloidale Dispersionen des Harnstoff-Urethan-Polymer in Wasser sind im wesentlichen oder fast durchsichtig und liegen daher im wesentlichen in einer lösungsartigen Form vor. Die Kolloidteilchengrößen der erfindungsgemäßen Harnstoff-Urethan-Polymeren fördern die Beständigkeit der Polymer-Dispersionen in wässrigen Zusammensetzungen; die

- 31 -

Dispersionen sind in wässrigen Medien selbst in Abwesenheit eines begleitenden Lösungsmittels unendlich verdünnbar. Bei kleineren Polymerteilchen nimmt die Neigung zur Bildung von Hochglanzfilmen zu, und die Fähigkeit der Dispersion zur Pigmentaufnahme wird im allgemeinen verbessert. Teilchen von kolloidaler Größe lassen sich nicht leicht von der Dispersion abfiltern.

Die erfindungsgemäßen Harnstoff-Urethan-Polymeren werden vorzugsweise als wässrige Beschichtungsmassen verwendet. Häufig haben die wässrigen Gemische einen relativ neutralen pH-Wert, etwa 6 bis 11, vorzugsweise etwa 7 bis 9,5. Die Beschichtungsgemische können neben Wasser und dem Harnstoff-Urethan-Polymer andere Bestandteile enthalten, wie etwa ein höhersiedendes, z.B. langsamer als Wasser verdampfendes Lösungsmittel für das Harnstoff-Urethan-Polymer, insbesondere mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Alkoxyalkanole, Alkyldiäther und von Alkoxyalkanolen abgeleitete Carboxylester. Das höhersiedende Lösungsmittel wird vorzugsweise in einer kleineren Menge eingesetzt, die das Zusammenfließen der Polymerteilchen ausreichend unterstützt, nachdem die Hauptmenge des Wassers verdampft ist. Ein im wesentlichen vollständiges Zusammenfließen der Polymerteilchen schafft die erwünschten glänzenden Deckschichten und begünstigt die physikalischen

809814 / 0935

schen Eigenschaften, z.B. die Festigkeit des Films. Meistens wird das langsamer verdampfende Lösungsmittel in einem Gewichtsverhältnis zu den Harnstoff-Urethan-Feststoffen von bis zu etwa 1:2, vorzugsweise etwa 1:3, vorgesehen. Das langsamer verdampfende Lösungsmittel kann während der Bildung des Vorpolymers oder des Harnstoff-Urethan-Polymers eingeführt werden, oder es kann der wässrigen Dispersion des Harnstoff-Urethan-Polymers zugesetzt werden.

Das Gemisch kann andere Bestandteile für Beschichtungsmassen enthalten, so u.a. Weichmacher zur Modifizierung der Eigenschaften des entstandenen Harnstoff-Urethans, Pigmente, Farbstoffe, gelöste organische Farbstoffe, Emulgatoren, oberflächenaktive Mittel, Verdickungsmittel, Hitze stabilisatoren, Verlaufsmittel, Mittel gegen Trichterbildung (Anti-Cratering Agents), Füllstoffe, Absetzverhinderungsmittel, Absorptionsmittel für ultraviolettes Licht und dergl.. Die Additive, wie Hitze stabilisatoren, Absorptionsmittel für UV-Licht usw. können in dem Reaktionsgemisch fein dispergiert werden, so daß sie bei der Bildung der einzelnen Harnstoff-Urethan-Teilchen zu einem integralen Bestandteil jedes dieser Teilchen werden. Alternativ können die Additive nach der Bildung des Harnstoff-Urethan-Polymers eingeführt werden; in diesem Falle wird das Additiv auf der Oberfläche des Polymers eingebaut oder in dem wässrigen Medium

809814 / 0935

dispergiert.

Die erfindungsgemäßen Harnstoff-Urethan-Polymeren einschließlich der höhermolekularen Polymeren können einen großen Anteil der wässrigen Zusammensetzung ausmachen, ohne daß diese eine unerwünscht hohe Viskosität zeigt. Die Viskosität der wässrigen Dispersion kann niedriger sein als die der analogen, in organischen Lösungsmitteln gelösten Harnstoff-Urethan-Polymeren. Der Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen liegt oft in dem Bereich von etwa 5 bis 70, vorzugsweise etwa 10 bis 50 Gew.-% der Masse. Der Gehalt an Nichtflüchtigem in den Gemischen kann in Abhängigkeit von der Art der Beschichtung und der Aufbringungsmethode der Beschichtung, wie z.B. durch Sprühen, Aufstreichen, Übertragungsbeschichtung usw., variieren. Die wässrigen Gemische sind mit Wasser unendlich verdünnbar. Es ist ein Vorteil, daß zur Verdünnung der Gemische Wasser verwendet werden kann und das Abwaschen des Aufbringungswerkzeugs und von Spritzern leicht möglich ist.

Die erfindungsgemäßen Harnstoff-Urethan-Polymeren können außer für Beschichtungen auch anderweitig angewendet werden, z.B. beim Gießen dünner Filme, als Klebstoffe und dergl.. Die filmartigen Produkte haben im allgemeinen eine

Dicke von bis zu etwa 2,54 mm oder mehr; meistens haben die Beschichtungsmassen eine Dicke von bis zu etwa 0,254 mm. Die Harnstoff-Urethane können zu verschiedenen Materialien und Gegenständen mit größeren Querschnittsabmessungen geformt und in der für die Anwendung dieser Stofftypen bekannten Weise eingesetzt werden. Wegen der Verwendung von Wasser in den Gemischen werden die Beschichtungen bei Temperaturen von etwa 10 °C oder mehr getrocknet. Mit Vorteil können verhältnismäßig niedrige Temperaturen angewandt werden, jedoch können auch erhöhte Temperaturen, z.B. Temperaturen von bis zu etwa 350 °C oder mehr dazu dienen, die Entfernung des Wassers und – falls anwesend – des organischen Lösungsmittels zu beschleunigen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert. Alle Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, wenn nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1

Ein Gemisch aus 148 Teilen 2,2-Dimethylolpropionsäure, 615 Teilen geschmolzenem Polytetramethylenätherglykol (Molekulargewicht etwa 2000; Hydroxylzahl 56,7) und 221 Teilen Dimethylformamid wird hergestellt, und die Bestandteile werden unter Stickstoff etwa eine halbe Stunde gemischt. Dem Gemisch werden unter Rührung 485 Teile

809814 / 0935

2744544

- 35 -

4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) zugesetzt. Das Gemisch wird anschließend unter einer Stickstoffatmosphäre etwa 4 Stunden auf 85 bis 90 °C unter Bildung eines Urethan-Vorpolymers mit endständigen Isocyanat erhitzt. Das Vorpolymer wird abgekühlt und dann mit 1029 Teilen Aceton verdünnt. Man erhält eine verdünnte, endständiges Isocyanat aufweisende Vorpolymer-Lösung mit einem Gehalt an freiem NCO von 1,3 Gew.-%, einer Säurezahl von 25,1, einem Gehalt an Nichtflüchtigem von 50,9 Gew.-% und einer Viskosität von etwa 7 Stokes.

1000 Teile des Vorpolymers werden in einen Reaktionsbehälter gefüllt und unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Ein Gemisch aus 27 Teilen Triäthylamin und 773 Teilen Wasser wird dann dem Vorpolymer während eines Zeitraumes von 10 Minuten unter Rührung allmählich zugesetzt, wobei die Temperatur zwischen 25 und 31 °C gehalten wird. Ein bis zwei Minuten nach der Beendigung der Zugabe des Triäthylamins und Wassers wird der Vorpolymer-Dispersion während eines Zeitraums von 4 bis 5 Minuten allmählich ein Gemisch aus 26 Teilen 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-Trimethylcyclohexan (Isophorondiamin) und 104 Teilen Wasser bei Einhaltung einer Temperatur zwischen 31 und 35 °C unter Bildung eines dispergierten, kolloidalen Harnstoff-Urethan-Polymers zugesetzt. Das Aceton wird dann aus der Dispersion

809814 / 0935

abdestilliert, wobei sich eine sehr beständige, wässrige, kolloidale Dispersion des Poly-Harnstoff-Urethan-Ionomers mit den folgenden Analysendaten ergibt: Gehalt an nicht-flüchtiger Substanz 36,3 Gew.-%; pH-Wert 7,4 und Viskosität etwa 3 Stokes. Das Produkt enthält weniger als 6 Gew.-% Dimethylformamid und ist mit Wasser unendlich verdünnbar. Die kolloidale Dispersion ist nur schwach getrübt. Filme aus diesem Produkt haben einen sehr hohen Glanz und eine Sward-Härte von 34. Das Polymer ist ein Elastomer mit einer Grenzzugfestigkeit von etwa 280 kp/cm<sup>2</sup> und einer Zerreißdehnung von 360 %. Die Filme haben eine gute Beständigkeit gegenüber Wasserbespritzung.

#### Beispiel 2

Es wird ein Gemisch aus 72 Teilen 2,2-Dimethylol-propionsäure, 845 Teilen geschmolzenem Polytetramethylenätherglykol (Molekulargewicht etwa 2000; Hydroxylzahl 56,7) und 211 Teilen Dimethylformamid hergestellt, wobei die Bestandteile etwa eine halbe Stunde unter Stickstoff gemischt werden. Dem Gemisch werden unter Rührung 274 Teile Trimethylhexamethylendiisocyanat zugesetzt, und das Gemisch wird anschließend unter Stickstoff etwa 4 Stunden auf 85 bis 90 °C erhitzt. Das entstandene Urethan-Vorpolymerisat mit endständigem Isocyanat wird abgekühlt und dann mit 1098 Teilen Aceton verdünnt. Man erhält eine verdünnte

809814 / 0935

2744544

- 37 -

Vorpolymer-Lösung mit endständigem Isocyanat und einem Gehalt an freiem NCO von 1,1 Gew.-%, einer Säurezahl von 11,1, einem Gehalt an nichtflüchtiger Substanz von 48,6 Gew.-% und einer Viskosität von etwa 2 Stokes.

1654 Teile des Vorpolymers werden in einen Reaktionsbehälter gefüllt und unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. 23 Teile Dimethylformamid werden dann mit dem Vorpolymer gemischt. Dann wird ein Gemisch aus 35 Teilen Trimethylamin und 1112 Teilen Wasser über einen Zeitraum von 10 Minuten verteilt unter Rührung dem Vorpolymer allmählich zugesetzt; die Temperatur wird zwischen 25 und 30 °C gehalten. Ein bis zwei Minuten nach vollständiger Zugabe des Triäthylamins und Wassers wird der Vorpolymer-Dispersion während eines Zeitraums von 5 Minuten allmählich ein Gemisch aus 35 Teilen 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan und 153 Teilen Wasser zugesetzt; dabei wird die Temperatur zwischen 30 und 35 °C gehalten und ein dispergiertes, kolloidales Harnstoff-Urethan-Polymer gebildet. Dann wird das Aceton aus der Dispersion unter Bildung einer sehr beständigen wässrigen kolloidalen Poly-Harnstoff-Urethan-Ionomer-Dispersion mit den folgenden Analysendaten abdestilliert: Nichtflüchtiger Bestandteil: 38,8 Gew.-%, pH-Wert 8,3 und Viskosität etwa 54 Stokes. Das Produkt enthält weniger als 7 Gew.-% Dimethylformamid und ist mit Wasser

809814 / 0935

2744544

- 38 -

unendlich verdünnbar. Die kolloidale Dispersion ist nur schwach getrübt; Filme aus diesem Produkt haben einen sehr starken Glanz und eine Sward-Härte von 2. Die Filme sind elastomer und zeigen eine Grenzzugfestigkeit von etwa 140 kp/cm<sup>2</sup> und eine Zerreißdehnung von etwa 1000 %. Die Filme haben einen sehr guten Widerstand gegenüber Wasserbesprinkelung.

Beispiel 3

Es wurde ein Gemisch aus 145 Teilen 2,2-Dimethylol-propionsäure, 1740 Teilen Polyoxypropylenpolyol (Molekulargewicht etwa 2000; Hydroxylzahl 56,0) und 237 Teilen Dimethylformamid gebildet. Die Bestandteile wurden etwa eine halbe Stunde unter Stickstoff gemischt. Dem Gemisch wurden unter Röhren 559 Teile Trimethylhexamethylendiisocyanat zugesetzt. Anschließend wurde das Gemisch unter einer Stickstoffatmosphäre 4 Stunden unter Bildung eines Urethan-Vorpolymers mit endständigem Isocyanat auf 85 bis 90 °C erhitzt. Das Vorpolymer wurde abgekühlt und dann mit 500 Teilen Aceton verdünnt. Man erhielt eine verdünnte Vorpolymer-Lösung mit endständigem Isocyanat und einem Gehalt an freiem NCO von 1,9 Gew.-%, einer Säurezahl von 18,5, einem nichtflüchtigen Anteil von 74,7 Gew.-% und einer Viskosität von etwa 6 Stokes.

809814 / 0935

613 Teile des Vorpolymers werden in einen Reaktionsbehälter gefüllt und unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Dann wird dem gerührten Vorpolymer über 10 Minuten verteilt allmählich ein Gemisch aus 16 Teilen Triäthylamin und 771 Teilen Wasser zugesetzt und die Temperatur zwischen 25 und 33 °C gehalten. Ein bis zwei Minuten nach der Beendigung der Zugabe des Triäthylamins u. Wassers wird der Vorpolymer-Dispersion über einen Zeitraum von 4 bis 5 Minuten verteilt allmählich ein Gemisch aus 24 Teilen 1-Amino-3-Aminomethyl-3,5,5-Trimethylcyclohexan und 80 Teilen Wasser zugesetzt und die Temperatur zwischen 33 und 37 °C gehalten. Dann wird das Aceton aus der Dispersion unter Bildung einer sehr beständigen, wässrigen, kolloidalen Poly-Harnstoff-Urethan- Ionemer- Dispersion folgender Analyse abdestilliert: Nichtflüchtiger Anteil 37,6 Gew.-%; pH-Wert 8,1 und Viskosität etwa 2 Stokes. Das Produkt enthält weniger als 4 Gew.-% Dimethylformamid und ist mit Wasser unendlich verdünnbar. Die kolloidale Dispersion ist nur schwach trübe, und Filme aus diesem Produkt haben einen sehr hohen Glanz. Das Polymer ist elastomer und zeigt eine Grenzzugfestigkeit von etwa 14 kp/cm<sup>2</sup>, eine Zerreißdehnung von etwa 900 % und eine Shore-Härte von A50. Die Filme haben eine gute Beständigkeit gegenüber Wasserbespritzung.

Beispiel 4

Es wurde ein Gemisch aus 148 Teilen Dimethylolpropionsäure, 615 Teilen geschmolzenem Trimethylenätherglykol (Molekulargewicht etwa 2000; Hydroxylzahl 56,7) und 417 Teilen Methyläthylketon hergestellt und die Bestandteile etwa eine halbe Stunde unter Stickstoff gemischt. Dem Gemisch wurden unter Rührung 485 Teile 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) zugesetzt. Das Gemisch wurde dann etwa 4 Stunden unter einer Stickstoffdecke auf 85 bis 90 °C erhitzt, wobei sich ein Urethan-Vorpolymer mit endständigem Isocyanat bildete. Das Vorpolymer wurde abgekühlt und dann mit 833 Teilen Aceton verdünnt. Man erhielt eine verdünnte Lösung des Vorpolymers mit endständigem Isocyanat und einem Gehalt an freiem NCO von 1,2 Gew.-% und einer Säurezahl von 24,3, einem nichtflüchtigen Anteil von 49,9 Gew.-% und einer Viskosität von etwa 12 Stokes.

1550 Teile des Vorpolymers wurden in einen Reaktionsbehälter gefüllt und unter einer Stickstoffdecke gerührt. Dem Vorpolymer wurde über eine Zeitdauer von 10 Minuten unter Rührung allmählich ein Gemisch aus 42 Teilen Triäthylamin und 1202 Teilen Wasser zugesetzt, und die Temperatur dabei zwischen 25 und 28 °C gehalten. Ein bis zwei Minuten nach beendeter Zugabe des Triäthylamins und Wassers wurde der Vorpolymer-Dispersion über einen Zeitraum von 4 bis 5

809814 / 0935

2744544

- 41 -

Minuten verteilt allmählich ein Gemisch aus 38 Teilen 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan und 162 Teilen Wasser zugesetzt und die Temperatur dabei zwischen 28 und 32 °C gehalten. Das Aceton und das Methyläthylketon wurden dann aus der Dispersion abdestilliert, wobei eine sehr beständige, wässrige kolloidale, von organischem Lösungsmittel im wesentlichen freie Dispersion des Poly-Harnstoff-Urethan-Ionomers gebildet wurde. Das Produkt hatte folgende Analyse: Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen 38,6 Gew.-%, pH-Wert 7,2, Viskosität etwa 22 Stokes. Das Produkt war mit Wasser unendlich verdünnbar. Die kolloidale Dispersion ist nur schwach getrübt, und die Filme aus diesem Produkt hatten einen sehr hohen Glanz. Ein 0,076 mm dicker feuchter Film, der eine halbe Stunde lang bei 90 °C gehärtet worden war, zeigte extrem zähe, jedoch elastomere Eigenschaften. Ein 0,076 mm dicker feuchter Film, der über Nacht bei 25 °C gehärtet worden war, zeigte eine geringe Haarrißbildung und war spröde. Wenn dem an organischem Lösungsmittel freien Träger eine geringe Konzentration eines langsam verdampfenden organischen Lösungsmittels zugesetzt wird, zeigt der bei 25 °C gehärtete Film keine Haarrißbildung, und es werden abermals elastomere Filmeigenschaften erzielt. Die Filme haben eine sehr gute Beständigkeit gegenüber Besprinkelung mit Wasser.

809814 / 0935

Beispiel 5

Es wird ein Gemisch aus 105 Teilen 2,2-Dimethylol-propionsäure, 35 Teilen hydriertem Bisphenol A, 661 Polyoxypropylenpolyol (Molekulargewicht etwa 2000; Hydroxylzahl 56,0) und 220 Teilen Dimethylformamid hergestellt. Die Bestandteile werden etwa eine halbe Stunde unter Stickstoff gemischt. Dem Gemisch werden unter Rührung 445 Teile 4,4'-Methylbis(cyclohexylisocyanat) zugesetzt. Das gebildete Gemisch wird dann 4 Stunden unter einer Stickstoffdecke unter Bildung eines Urethan-Vorpolymers mit endständigem Isocyanat auf 85 bis 90 °C erhitzt. Das Vorpolymer wird abgekühlt und dann mit 1029 Teilen Aceton verdünnt. Man erhält eine verdünnte Lösung des Vorpolymers mit endständigem Isocyanat und einem Gehalt an freiem NCO von 1,4 Gew.-%, einer Säurezahl von 18,8, einem nichtflüchtigen Anteil von 51,7 Gew.-% und einer Viskosität von etwa 1 Stoke.

1000 Teile des Vorpolymers werden in einen Reaktionsbehälter gefüllt und unter einer Stickstoffdecke gerührt. Dann wird dem Vorpolymer über 10 Minuten verteilt unter Rührung allmählich ein Gemisch aus 26 Teilen Triäthylamin und 752 Teilen Wasser zugesetzt und die Temperatur zwischen 25 und 32 °C gehalten. Ein bis zwei Minuten nach beendeter Zu-

gabe des Triäthylamins und Wassers wird der Vorpolymer-Dispersion über einen Zeitraum von 4 bis 5 Minuten verteilt allmählich ein Gemisch aus 28 Teilen 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan und 114 Teilen Wasser zugesetzt. Die Reaktionstemperatur wird zwischen 32 und 36 °C gehalten. Dann wird das Aceton von der Dispersion abdestilliert, wo- bei sich eine sehr beständige wässrige kolloidale Dispersion des Harnstoff-Urethan-Ionomers mit folgender Analyse ergibt: Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen 37 Gew.-%; pH-Wert 7,6; Viskosität etwa 8 Stokes. Das Produkt enthält weniger als 5,7 Gew.-% Dimethylformamid und ist mit Wasser unendlich verdünnbar. Filme aus diesem Produkt haben einen sehr hohen Glanz und eine Sward-Härte von 18. Die Filme sind elastomer und zeigen eine Grenzzugfestigkeit von etwa 140 kp/cm<sup>2</sup> und eine Zerreißdehnung von etwa 300 %. Die Filme haben eine sehr gute Beständigkeit gegenüber Bespritzung mit Wasser.

#### Beispiel 6

Es wurde ein Gemisch aus 150 Teilen 2,2-Dimethylol-propionsäure, 60 Teilen hydriertem Bisphenol A, 364 Teilen Polyoxypropylenpolyol (Molekulargewicht etwa 440; Hydroxylzahl 254) und 225 Teilen Dimethylformamid hergestellt und die Bestandteile etwa eine halbe Stunde unter Stickstoff

gemischt. Dem Gemisch wurden unter Rührung 697 Teile 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wird unter Stickstoff etwa 4 Stunden unter Bildung eines Urethan-Vorpolymers mit endständigem Isocyanat auf 85 bis 90 °C erhitzt. Das Vorpolymer wird abgekühlt und dann mit 1050 Teilen Aceton verdünnt. Die erhaltene verdünnte Lösung des Vorpolymers mit endständigem Isocyanat hat einen Gehalt an freiem NCO von 1,0 Gew.-%, eine Säurezahl von 25,4, einen Gehalt an nichtflüchtiger Substanz von 52,5 Gew.-% und eine Viskosität von etwa 7 Stokes.

1000 Teile des Vorpolymers werden in einen Reaktionsbehälter gegeben und unter Stickstoff gerührt. Dann werden 49 Teile Aceton mit dem Vorpolymer gemischt. Anschließend wird dem gerührten Vorpolymer in einem Zeitraum von 10 Minuten allmählich ein Gemisch aus 37 Teilen Trimethylamin und 803 Teilen Wasser zugesetzt und die Temperatur zwischen 25 und 32 °C gehalten. Ein bis zwei Minuten nach Beendigung der Zugabe des Triäthylamins und Wassers wird der Vorpolymer-Dispersion während eines Zeitraums von 4 bis 5 Minuten allmählich ein Gemisch aus 19 Teilen 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan und 77 Teilen Wasser zugegeben und die Temperatur zwischen 32 und 34 °C gehalten. Dann werden der Dispersion 58 Teile Wasser zugesetzt. Das Aceton

2744544

- 45 -

wird aus der Dispersion abdestilliert, wobei sich eine sehr beständige, wässrige, kolloidale Harnstoff-Urethan-Ionomer-Dispersion mit folgender Analyse ergibt: Gehalt an nichtflüchtigen Stoffen 34,0 Gew.-%; pH-Wert 7,7 und Viskosität etwa 24 Stokes. Das Produkt enthält weniger als 5,8 Gew.-% Dimethylformamid und ist mit Wasser unendlich verdünnbar. Filme aus diesem Produkt sind nicht elastomer, haben einen sehr hohen Glanz und eine Sward-Härte von 44. Die Filme zeigen eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Besprinkelung mit Wasser.

Beispiel 7

Es wird ein Gemisch 176 Teilen 2,2-Dimethylolpropionsäure, 75 Teilen hydriertem Bisphenol A, 322 Teilen Polytetramethylenätherglykol (Molekulargewicht etwa 620; Hydroxylzahl 179,8) und 221 Teilen Dimethylformamid hergestellt. Die Bestandteile werden etwa eine halbe Stunde unter Stickstoff gemischt. Dem Gemisch werden unter Rührung 675 Teile 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) zugesetzt. Das resultierende Gemisch wird etwa 4 Stunden unter einer Stickstoffdecke auf 85 bis 90 °C erhitzt, um ein Urethan-Vorpolymer mit endständigem Isocyanat zu bilden. Das Vorpolymer wird abgekühlt und dann mit 1029 Teilen Aceton verdünnt. Man erhält eine verdünnte Vorpolymer-Lösung mit endständigem Isocyanat und einem Gehalt an frei-

809814 / 0935

2744544

- 46 -

em NCO von 1,1 Gew.-%, einer Säurezahl von 31,7, einem Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen von 55,9 Gew.-% und einer Viskosität von etwa 40 Stokes.

1000 Teile des Vorpolymers werden in einen Reaktionsbehälter gegeben und unter einer Stickstoffdecke gerührt. 118 Teile Aceton werden dann mit dem Vorpolymer gemischt. Dann wird dem gerührten Vorpolymer über einen Zeitraum von 10 Minuten verteilt allmählich ein Gemisch aus 47 Teilen Triäthylamin und 846 Teilen Wasser zugesetzt und die Temperatur zwischen 25 und 35 °C gehalten. Ein bis zwei Minuten nach beendeter Zugabe des Triäthylamins und Wassers wird der Vorpolymer-Dispersion über einen Zeitraum von 4 bis 5 Minuten verteilt allmählich ein Gemisch aus 22 Teilen 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-Trimethylcyclohexan und 87 Teilen Wasser zugesetzt. Die Reaktionstemperatur wird zwischen 35 und 37 °C gehalten. Dann werden der Dispersion 28 Teile Wasser zugesetzt. Das Aceton wird aus der Dispersion abdestilliert, wobei sich eine sehr beständige wässrige kolloidale Harnstoff-Urethan-Ionomer-Dispersion folgender Analyse ergibt: Gehalt an nichtflüchtigen Stoffen 34,4 Gew.-%; pH-Wert 7,5; Viskosität etwa 127 Stokes. Das Produkt enthält weniger als 5,8 Gew.-% Dimethylformamid und ist mit Wasser unendlich verdünnbar. Filme aus diesem Produkt sind nicht elastomer, haben einen sehr hohen Glanz

809814 / 0935

2744544

- 47 -

und eine Sward-Härte von 58. Die Filme zeigen eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Besprinkelung mit Wasser.

Beispiel 8

Es wird ein Gemisch aus 151 Teilen 2,2-Dimethylol-propionsäure, 60 Teilen hydriertem Bisphenol A, 364 Teilen Polyoxypolyenpolyol (Molekulargewicht etwa 440; Hydroxylzahl 254) und 425 Teilen Methyläthylketon hergestellt. Die Bestandteile werden etwa eine halbe Stunde unter Stickstoff gemischt. Dem Gemisch werden unter Rührung 697 Teile 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) zugesetzt. Das Gemisch wird dann unter Bildung eines Urethan-Vorpolymers mit endständigem Isocyanat etwa 4 Stunden unter Stickstoff auf 85 bis 90 °C erhitzt. Das Vorpolymer wird abgekühlt und dann mit 850 Teilen Aceton verdünnt. Man erhält eine verdünnte Lösung des Vorpolymers mit endständigem Isocyanat und einem Gehalt an freiem NCO von 1,3 Gew.-%, einer Säurezahl von 25,2, einem Gehalt an nichtflüchtiger Substanz von 50,0 Gew.-% und einer Viskosität von etwa 5 Stokes.

1000 Teile des Vorpolymers werden in den Reaktionsbehälter gefüllt und unter einer Stickstoffdecke gerührt. Dann wird dem gerührten Vorpolymer über 10 Minuten verteilt allmählich ein Gemisch aus 36 Teilen Triäthylamin und 942 Teilen Wasser zugesetzt und die Temperatur zwischen 25 und

809814 / 0935

30 °C gehalten. Ein bis zwei Minuten nach beendeter Zugabe des Triäthylamins und Wassers wird der Vorpolymer-Dispersion über einen Zeitraum von 4 bis 5 Minuten allmählich ein Gemisch aus 26 Teilen 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan und 85 Teilen Wasser zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird zwischen 30 und 34 °C gehalten. Das Aceton und Methyläthylketon werden dann aus der Dispersion abdestilliert, wobei eine sehr beständige wässrige kolloide Poly-Urethan-Ionomer-Dispersion mit einem Gehalt an nichtflüchtigen Stoffen von 34,2 Gew.-% entsteht. Dieser von organischem Lösungsmittel freie flüssige Träger ist mit Wasser unendlich verdünnbar. Dieser Träger wird dann mit Cellosolve-acetat auf 31,9 % nichtflüchtige Anteile reduziert, wobei die folgende Analyse resultiert: pH-Wert 7,4 und Viskosität etwa 18 Stokes. Der mit Cellosolve-acetat verdünnte flüssige Träger lieferte Filme von hohem Glanz ohne Haarrissbildung und mit einer Sward-Härte von 70. Die Filme hatten eine sehr gute Beständigkeit bei Besprinklung mit Wasser.

#### Beispiel 9

Es wird ein Gemisch aus 72 Teilen 2,2-Dimethylol-propionsäure, 845 Teilen geschmolzenem Polytetramethylenätherglykol (Molekulargewicht etwa 2000; Hydroxylzahl 56,7) und 210 Teilen Methyläthylketon hergestellt. Die Bestand-

809814 / 0935

2744544

- 49 -

teile werden etwa eine halbe Stunde unter Stickstoff gemischt. Dem Gemisch werden unter Rührung 274 Teile Trimethylhexamethylen-diisocyanat zugesetzt, und das Gemisch wird dann etwa 3 Stunden lang unter Bildung eines Urethan-Vorpolymers mit endständigem Isocyanat unter Stickstoff auf 85 bis 90 °C erhitzt. Das Vorpolymer wird abgekühlt und dann mit 558 Teilen Aceton verdünnt. Man erhält eine verdünnte Lösung des Urethan-Vorpolymers mit endständigem Isocyanat mit einem freien NCO-Gehalt von 1,1 Gew.-%, einer Säurezahl von 16,2, einem Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen von 62 Gew.-% und einer Viskosität von 43 Stokes.

1413 Teile des Vorpolymers werden in einen Reaktionsbehälter gefüllt und unter einer Stickstoffdecke gerührt. Dann wird dem gerührten Vorpolymer über einen Zeitraum von 10 Minuten verteilt allmählich ein Gemisch aus 34 Teilen N,N-Dimethyläthanolamin und 1390 Teilen Wasser zugesetzt und die Temperatur zwischen 29 und 32 °C gehalten. Ein bis zwei Minuten nach beendeter Zugabe des N,N-Dimethyläthanolamins und Wassers wird der Vorpolymer-Dispersion über einen Zeitraum von 4 bis 5 Minuten verteilt allmählich ein Gemisch aus 15 Teilen 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 6 Teilen Diäthylentriamin und 141 Teilen Wasser zugesetzt und die Temperatur zwischen 32 und 35 °C

809814 / 0935

gehalten, wobei sich ein kolloidal dispergiertes Harnstoff-Urethan-Polymer bildet. Das Aceton und das Methyläthylketon werden dann aus der Lösung abdestilliert, wobei sich eine sehr beständige, im wesentlichen von organischem Lösungsmittel freie, wässrige, kolloidale Poly-Harnstoff-Urethan-Ionomer-Dispersion folgender Analyse ergibt: Gehalt an nichtflüchtigen Stoffen 39 Gew.-%; pH-Wert 9,2 und Viskosität etwa 113 Stokes. Die kolloidale Dispersion ist nur schwach trübe und mit Wasser unendlich verdünnbar. Die Filme aus diesem Produkt können unter Umgebungsbedingungen gehärtet werden, zeigen einen sehr hohen Glanz und haben eine Shore-Härte von A55. Das Polymer ist ein Elastomer mit einer Grenzzugfestigkeit von etwa  $84 \text{ kp/cm}^2$  und einer Zerreißdehnung von etwa 900 %. Die Filme haben eine sehr gute Beständigkeit gegen Besprinkelung mit Wasser.

#### Beispiel 10

Es wird ein Gemisch aus 148 Teilen 2,2-Dimethylol-propionsäure, 615 Teilen geschmolzenem Polytetramethylenätherglykol (Molekulargewicht etwa 2000; Hydroxylzahl 56,7) hergestellt und 536 Teilen Methyläthylketon. Die Bestandteile werden etwa eine halbe Stunde unter Stickstoff gemischt. Dem Gemisch werden unter Rührung 485 Teile 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) zugesetzt. Dann wird das Gemisch etwa 4 Stunden unter einer Stickstoffdecke unter Bildung eines

2744544

- 51 -

Urethan-Vorpolymers mit endständigem Isocyanat auf 85 bis 90 °C erhitzt. Das Vorpolymer wird abgekühlt und dann mit 441 Teilen Aceton verdünnt. Man erhält eine verdünnte Lösung des mit endständigem Isocyanat versehenen Urethan-Vorpolymers, die einen Gehalt an freiem NCO von 1,6 Gew.-%, eine Säurezahl von 30,8, einen Gehalt an nichtflüchtigen Stoffen von 57 Gew.-% und eine Viskosität von etwa 21 Stokes aufweist.

1268 Teile des Vorpolymers werden in einen Reaktionsbehälter gefüllt und unter einer Stickstoffdecke gerührt. Dem gerührten Vorpolymer wird über einen Zeitraum von 10 Minuten verteilt allmählich ein Gemisch aus 56 Teilen N,N-Dimethyläthanolamin und 1385 Teilen Wasser zugesetzt und die Temperatur zwischen 30 und 33 °C gehalten. 1 bis 2 Minuten nach beendeter Zugabe des N,N-Dimethyläthanolamins und Wassers wird der Vorpolymer-Dispersion über einen Zeitraum von 4 bis 5 Minuten verteilt allmählich ein Gemisch aus 20 Teilen 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 8 Teilen Diäthylentriamin und 163 Teilen Wasser zugesetzt und die Temperatur zwischen 33 und 36 °C gesenkt, so daß sich ein kolloidal dispergiertes Harnstoff-Urethan-Polymer bildet. Dann werden das Aceton und das Methyläthylketon aus der Dispersion abdestilliert, wobei sich eine sehr beständige, von organischem Lösungsmittel im we-

809814 / 0935

sentlichen freie, wässrige, kolloidale Poly-Harnstoff-Urethan-Ionomer-Dispersion folgender Analyse ergibt: Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen 32 Gew.-%; pH-Wert 9,1; Viskosität etwa 214 Stokes. Die kolloidale Dispersion sieht fast vollkommen klar aus und ist mit Wasser unendlich verdünnbar. Die Filme aus diesem Produkt können unter Umgebungsbedingungen zu sehr hochglänzenden Filmen gehärtet werden; optimale physikalische Eigenschaften erreicht man, wenn die Filme bei erhöhten Temperaturen gehärtet werden. Trockene Filme einer Dicke von 0,635 mm, die über Nacht bei 70 °C gehärtet wurden, erreichen eine Shore-Härte von D 70 und zeigen eine Grenzzugfestigkeit von etwa 350 kp/cm<sup>2</sup> und eine Zerreißdehnung von etwa 360 %. Ein feuchter Film einer Dicke von 0,076 mm erreicht seine maximalen physikalischen Eigenschaften, wenn er weniger als eine halbe Stunde bei 90 °C gehärtet wird. Die heißgehärteten Filme haben eine sehr gute Beständigkeit gegenüber Besprinkelung mit Wasser.

#### Beispiel 11

Es wird ein Gemisch aus 74 Teilen 2,2-Dimethylol-propionsäure, 740 Teilen eines Neopentylglykoladipat-Polyesters (Molekulargewicht etwa 1100; Hydroxylzahl 101,1) und 221 Teilen Methyläthylketon hergestellt. Die Bestandteile werden etwa eine halbe Stunde unter Stickstoff gemischt.

809814 / 0935

Dem Gemisch werden unter Rührung 434 Teile 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) zugesetzt. Das Gemisch wird dann etwa 3 Stunden unter Bildung eines endständige Isocyanatgruppen tragenden Urethan-Vorpolymers unter einer Stickstoffdecke auf 85 bis 90 °C erhitzt. Das Vorpolymer wird gekühlt und dann mit 613 Teilen Aceton verdünnt. Man erhält eine verdünnte Lösung des endständige Isocyanat-Gruppen tragenden Urethan-Vorpolymers mit einem Gehalt an freiem NCO von 1,7 Gew.-%, einer Säurezahl von 16,1, einem Gehalt an nichtflüchtigen Stoffen von 59 Gew.-% und einer Viskosität von etwa 3 Stokes.

800 Teile des Vorpolymers werden in einen Reaktor gefüllt und unter einer Stickstoffdecke gerührt. Dem gerührten Vorpolymer wird über einen Zeitraum von 10 Minuten allmählich ein Gemisch aus 18 Teilen N,N-Dimethyläthanolamin und 786 Teilen Wasser zugesetzt, und die Temperatur wird zwischen 25 und 31 °C gehalten. Ein bis zwei Minuten nach beendeter Zugabe des N,N-Dimethyläthanolamins und Wassers wird der Vorpolymer-Dispersion über einen Zeitraum von 4 bis 5 Minuten verteilt allmählich ein Gemisch aus 9 Teilen 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 4 Teilen Diäthylentriamin und 112 Teilen Wasser zugesetzt und die Temperatur zwischen 31 und 34 °C gehalten, wobei sich ein kolloidal dispergiertes Harnstoff-Urethan-Polymer bildet.

Das Aceton und das Methyläthylketon werden dann von der Dispersion abdestilliert, wobei sich eine beständige, im wesentlichen von organischem Lösungsmittel freie, wässrige, kolloidale Poly-Harnstoff-Urethan-Ionomer-Dispersion folgender Analyse bildet: Gehalt an nichtflüchtigen Stoffen 34 Gew.-%; pH-Wert 8,4; Viskosität etwa 164 Stokes. Die kolloidale Dispersion ist nur schwach getrübt und mit Wasser unendlich verdünnbar. Filme aus diesem Produkt können unter Umgebungsbedingungen zu sehr hochglänzenden Filmen gehärtet werden; optimale physikalische Eigenschaften werden jedoch erreicht, wenn die Filme bei erhöhten Temperaturen gehärtet werden.

Das Polymer ist ein zäher elastomerer Stoff.

Kurz zusammengefaßt sind in der vorliegenden Anmeldung wässrige kolloidale Dispersionen tertiärer Aminsalze von Harnstoff-Urethan-Polymeren aus Polyamin und Urethan-Vorpolymeren mit Carbonsäure- und endständigen Isocyanat-Gruppen offenbart. Die Harnstoff-Urethane haben genügend durch tertiäres Amin neutralisierte Carbonsäure-Gruppen, so daß sie beständige wässrige, mit Wasser unendlich verdünnbare Dispersionen liefern, wobei die Feststoffe der mit Amin neutralisierten Dispersionen im wesentlichen kolloidale Größenordnung aufweisen. Die Carbonsäure-Gruppen werden durch die bei der Herstellung des Vorpolymers eingesetzten Polyol-Reaktanten eingeführt. Die kolloidalen Harnstoff-

**2744544**

- 55 -

Urethan-Polymeren können in dem wässrigen Medium auch ohne wesentliche Mengen Begleitlösungsmittel beständig dispergiert werden und eignen sich beispielsweise als Beschichtungsmassen für wasserbeständige Beschichtungen.

**809814 / 0935**